

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-135498

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 L 31/04

C 2 3 C 14/06

識別記号

F 1

H 0 1 L 31/04

C 2 3 C 14/06

E

D

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-299791

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 10 月 25 日

(71) 出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都港区台場二丁目 3 番 2 号

(72) 発明者 柳屋 勝巳

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭

和シェル石油株式会社内

(72) 発明者 田知行 宗頼

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭

和シェル石油株式会社内

(72) 発明者 加瀬 高久

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭

和シェル石油株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田中 康博

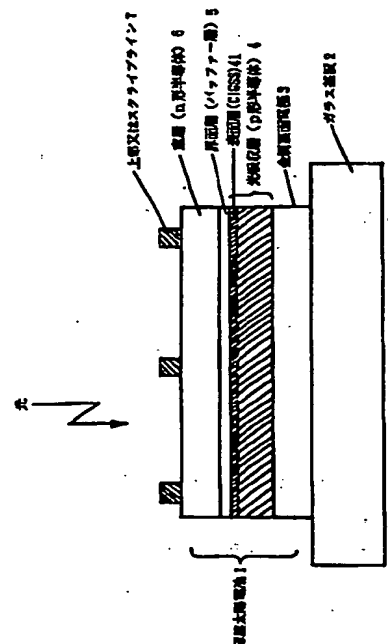
(54) 【発明の名称】 カルコバイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層  
陽電池

からなる薄膜太

(57) 【要約】

【課題】 開放電圧を大きくすると共に、界面層（又はバッファ層）と薄膜光吸収層との界面接合性をより良好にする。

【解決手段】 金属裏面電極 3、光吸収層 4、界面層 5、窓層 6 及び上部電極 7 からなる薄膜太陽電池 1 がガラス基板 2 上に設けられている。該太陽電池 1 の光吸収層 4 に特徴を有し、光吸収層 4 を、p 形の Cu-III-VI<sub>2</sub> 族カルコバイライト構造の Cu(InGa)Se<sub>2</sub>(CIGS) の薄膜とし、Ga の濃度を薄膜光吸収層表面から内部に向かって徐々に（段階的に）増加する濃度勾配にして開放電圧を大きくすると共に、前記光吸収層 4 の表面に Cu(InGa)(SeS)<sub>2</sub>(CIGSS) からなる極薄の表面層 41 を設け、このイオウ濃度を前記薄膜表面層 41 の表面（界面層側）から内部に向かって急激に直線的に減少する濃度勾配にして界面接合性を改善する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属裏面電極層と、該金属裏面電極層上に設けられp形の導電性を有しかつ薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜と、前記薄膜光吸収層上に設けられp形と反対の導電性を有し窓層として供される禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜と、前記第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜の間の界面に成長した界面層（バッファ層）として供される透明で高抵抗を有する半導体薄膜とから構成されることを特徴とするカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項2】 p形と反対の導電性を有し窓層として供される禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜が、導電性を提供するためのホウ素（B）又はアルミニウム（Al）を含む酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項3】 前記薄膜光吸収層と前記窓層との界面に成長した透明で高抵抗を有する界面層（バッファ層）が、水酸基を含むII-VI族化合物半導体からなることを特徴とする請求項1記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項4】 薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜が、二セレン化銅インジウム・ガリウム（CIGS）薄膜であることを特徴とする請求項1記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項5】 前記二セレン化銅インジウム・ガリウム（CIGS）薄膜が、厚さ0.5〜3ミクロンの薄膜であることを特徴とする請求項2記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項6】 薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜が、表面層から金属裏面電極層間における（Ga+In）に対するGaの相対濃度が表面から内部に向かって徐々に（段階的）に増加する濃度勾配であることを特徴とする請求項2記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項7】 薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜が、（Ga+In）に対するGaの相対濃度が、表面層から金属裏面電極層間では0.01〜0.8で、且つ薄膜光吸収層表面から内部に向かって徐々に（段階的）に増加する濃度勾配で、表面層側で0.01〜0.7、金属裏面電極層側で0.2〜0.8であることを特徴とする請求項2記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

層からなる薄膜太陽電池。

【請求項8】 薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜が、その表面に極薄膜の二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム（CIGSS）からなる表面層を有することを特徴とする請求項2記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

【請求項9】 前記表面層が、その範囲が表面から150.0Å以下で、且つそのイオウ濃度が、該表面層の表面（界面層（バッファ層）側）から内部に向かって急激に（直線的に）減少する濃度勾配を有する組成物であることを特徴とする請求項2記載のカルコパイライト系多元化合物半導体薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多元化合物半導体薄膜を光吸収層として使用したヘテロ接合薄膜太陽電池、特に薄膜光吸収層としてCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体、例えば、二セレン化銅インジウム・ガリウム（CIGS）のようなp形半導体の薄膜光吸収層とpnヘテロ接合を有する薄膜太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 前記タイプの薄膜太陽電池は広範囲に実用化の可能性があり、その実用化の可能性について、米国特許第4,335,226号明細書（Michelsen et. al. による、1982年6月15日発行）に記載されている。

【0003】 このような高い変換効率の薄膜太陽電池については、米国特許第4,798,660号明細書（J. H. Ermer et. al. による）、米国特許第4,915,745号明細書（G. A. Pollock et. al. による）、C. L. Jensen et. al. によるProceedings 23rd Photovoltaic Specialists Conference（1993）P. 577及び特開平4-326526号明細書（光根他による）等に開示されている。

【0004】 C. L. Jeasen et. al. による文献には、Gaを含んだCu-Ga及びIn積層ブリカーサー膜をセレン雰囲気中で熱処理することで光吸収層を作製した時に、Gaがモリブデン（Mo）金属裏面電極層側に偏析し、CIS光吸収層と金属裏面電極層間の密着性を向上させると共に、オージェ電子分光法（AES）の結果より、作製した光吸収層が、Gaが濃度勾配を有するCu（InGa）Se<sub>x</sub>層とCIS層の2層から成る内部構造を有する可能性が示唆されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の多元化合物半導体薄膜を光吸収層として使用したヘテロ接合薄膜太陽電池においては、より一層の発電効率の向上及び界面接合特性の向上が望まれていた。本発明は、前記のような問題点を解消するためになされたもので、本発明の目的は、高い変換効率の達成と実用化という観点から重要な開放電圧の増大及び界面接合特性を向上することにある。

る。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、金属裏面電極層と、該金属裏面電極層上に設けられp形の導電性を有しかつ薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜と、前記薄膜光吸収層上に設けられp形と反対の導電性を有し窓層として供される禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜と、前記第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜の間の界面に成長した界面層（バッファ層）として供される透明で高抵抗を有する半導体薄膜とから構成される。

【0007】本発明は、p形と反対の導電性を有し窓層として供される禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜を、導電性を提供するためのホウ素（B）又はアルミニウム（Al）を含む酸化亜鉛からなるものにする。

【0008】本発明は、前記薄膜光吸収層と前記窓層との界面に成長した透明で高抵抗を有する界面層（バッファ層）を、水酸基を含むII-VI族化合物半導体からなるものにする。

【0009】本発明は、薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜を、二セレン化銅インジウム・ガリウム（CIGS）薄膜にする。

【0010】本発明は、前記二セレン化銅インジウム・ガリウム（CIGS）薄膜を、厚さ0.5～3ミクロンの薄膜にする。

【0011】本発明は、薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜を、表面層から金属裏面電極層間における（Ga+In）に対するGaの相対濃度が薄膜光吸収層表面から内部に向かって徐々に（段階的）に増加する濃度勾配にする。

【0012】本発明は、薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜を、（Ga+In）に対するGaの相対濃度が、表面層から界面層間では0.01～0.8で、且つ薄膜光吸収層表面から内部に向かって徐々に（段階的）に増加する濃度勾配で、表面層側で0.01～0.7、界面層側で0.2～0.8にする。

【0013】本発明は、薄膜光吸収層として供される第1のCu-III-VI族カルコパイライト系多元化合物半導体薄膜を、その表面に極薄膜の二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム（CIGSS）からなる表面層を有するものにする。

【0014】本発明は、前記表面層を、その範囲が表面から1500Å以下で、且つそのイオウ濃度が、該表面層の表面（界面層（バッファ層）側）から内部に向か

って急激に（直線的に）減少する濃度勾配を有する組成物にする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の薄膜太陽電池の概略構成を示す図である。薄膜太陽電池1は金属裏面電極層3、表面層41を有する光吸収層（p形半導体）4、界面層（バッファ層）5、窓層（n形半導体）及び上部電極（又はスクライプライン）7から構成されている。

【0016】薄膜太陽電池1は1～3mm厚の青板ガラス等からなるガラス基板2上に設けられている。該ガラス基板2上に金属裏面電極層3が設けられ、該金属裏面電極層3は1～2ミクロン厚のモリブデン又はチタン等の高耐蝕性で高融点の金属である。

【0017】金属裏面電極層3上に光吸収層4が設けられ、該光吸収層4として供される第1の半導体薄膜は、p形の導電性を有するCu-III-VI族カルコパイライト構造の二セレン化銅インジウム・ガリウム（CIGS）の厚さ1～3ミクロンの薄膜であり、前記薄膜光吸収層4は、III族元素（GaやIn）の相対濃度が、表面層から金属裏面電極層（Mo）間における（Ga+In）に対するGaの割合が0.01～0.8で、前記相対濃度が、薄膜光吸収層表面から内部に向かって徐々に（段階的）に増加する濃度勾配であり、表面層側で0.01～0.7、金属裏面電極層（Mo）側で0.2～0.8であるような濃度の制御がされたものであり、図2に示すようなGaの濃度勾配を示す。

【0018】そして、前記光吸収層4の表面には極薄膜の表面層41が設けられており、該表面層41は二セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム（CIGSS）からなり、該極薄膜の表面層41の範囲は表面から1500Å以下で、該表面層41のイオウ濃度が、前記薄膜表面層（CIGSS）の表面（界面層（バッファ層）側）から内部に向かって急激に（直線的に）減少する濃度勾配を有する組成物である。

【0019】更に、前記光吸収層4の上にバッファ層（界面層）5として供される透明で且つ高抵抗で、水酸化物を含んでも良いII-VI族化合物半導体薄膜（例えば、ZnO、S）が形成され、その上に、窓層6として供されるn形の導電性を有する禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有する厚さ0.5～3ミクロンのB又はAlを含んだZnOから成る第2の金属酸化物半導体透明導電膜薄膜が形成され、前記n形の導電性を有するZnOからなる窓層6の露出表面に上部電極又はスクライプライン7が必要に応じて形成された構造である。

【0020】図2は、後述の製造方法により得られたCIGS薄膜光吸収層のGaの（Ga+In）に対する相対濃度分布をオージェ電子分光法（AES）により分析した分析結果を示したものである。

【0021】●は10重量%GaのCu-Ga合金のターゲット

ト及びInのターゲットを用いてスパッタリングして作製した、金属裏面電極層3からの順序がCu-Ga合金層→純In層である積層ブリカーサー膜を用いてセレン雰囲気中で熱処理して作製したCIGS薄膜光吸収層4である。

【0022】△は20重量%GaのCu-Ga合金のターゲット及びInのターゲットを用いてスパッタリングして作製した、金属裏面電極層3からの順序が、Cu-Ga合金層→純In層である積層ブリカーサー膜を用いてセレン雰囲気中で熱処理して作製したCIGS薄膜光吸収層4である。

【0023】○は30重量%GaのCu-Ga合金のターゲット及びInのターゲットを用いてスパッタリングして作製した、金属裏面電極層3からの順序が、Cu-Ga合金層→純In層である積層ブリカーサー膜を用いてセレン雰囲気中で熱処理して作製したCIGS薄膜光吸収層4である。

【0024】図3に本発明の薄膜太陽電池の薄膜光吸収層の禁制帯幅の構造の模式図を示す。本発明の薄膜太陽電池は、前記模式図に示されたような構造のCIGS薄膜光吸収層であり、このCIGS薄膜光吸収層4の表面に極薄膜のCIGSS薄膜表面層41が形成されており、この極薄膜の表面層41は、イオウが前記薄膜表面層(CIGSS)の表面(界面層(バッファ層)側)から内部に向かって急激に(直線的に)減少する濃度勾配を有する組成物である。

【0025】図4に、前記図2の●印で示す、10重量%GaのCu-Ga合金のターゲット及びInのターゲットを用いてスパッタリング法で作製した、金属裏面電極層3からの順序がCu-Ga合金層→純In層である積層ブリカーサー膜を用いてセレン雰囲気中で熱処理して作製したCIGS薄膜光吸収層4からなる薄膜太陽電池1のCu-Ga合金ターゲットのGa含有量[重量%]に対する開放電圧 $V_{oc}$ [mV]特性を示す。受光面積 $5.0\text{ cm}^2$ の薄膜太陽電池モジュールの、AM. 1、5、100mW/cm<sup>2</sup>のソーラーシミュレータで得られたものであり、500mVを超える高い開放電圧 $V_{oc}$ を得ることが可能となり、多結晶シリコン太陽電池と遜色ない結果が得られる。

【0026】その結果、薄膜光吸収層4のGaの濃度勾配が、図2の●印で示すような特性、即ち、表面から内部に向かって徐々に(段階的に)増加する濃度勾配を有する組成とすることにより、禁制帯幅を広くすることが可能となり、開放電圧 $V_{oc}$ を大きくすることができる。

【0027】図5に、前記図2の△印で示す、20重量%GaのCu-Ga合金のターゲット及びInのターゲットを用いてスパッタリングして作製した、金属裏面電極層3からの順序が、Cu-Ga合金層→純In層である積層ブリカーサー膜を用いてセレン雰囲気中で熱処理して作製したCIGS薄膜光吸収層4を有する薄膜太陽電池1において、前記CIGSS表面層41がない薄膜太陽電池Iと前記CIGSS表

面層41がある薄膜太陽電池IIの曲線因子[FF]の測定結果を示す。

【0028】前記測定結果のように、前記CIGSS表面層41がある薄膜太陽電池IIは前記CIGSS表面層41がない薄膜太陽電池Iよりも曲線因子[FF]が大きくなることがわかった。

【0029】曲線因子[FF]は太陽電池における界面接合特性の良否を判断する尺度であるので、本発明の光吸収層4の極薄膜の表面層41により、界面層(又はバッファ層)5と薄膜光吸収層4との界面接合特性を大幅に改善することができる。

【0030】

【発明の効果】

(A) 薄膜光吸収層4のGaの濃度勾配を、図2に示すように表面から内部に向かって徐々に(段階的に)増加する内部構造とすることにより、禁制帯幅に勾配付けることが可能となり、開放電圧 $V_{oc}$ を大きくすることができる。

(B) 前記光吸収層4の極薄膜の表面層41は表面から1500Å以下の範囲で、且つイオウ濃度が前記薄膜表面層(CIGSS)の表面(界面層(バッファ層)側)から内部に向かって急激に(直線的に)減少する濃度勾配を有する組成物であることにより、界面層(又はバッファ層)5と薄膜光吸収層4との界面接合性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜太陽電池の断面図である。

【図2】本発明の薄膜太陽電池のCIGS薄膜光吸収層のGaの(Ga+In)に対する相対濃度分布をオージェ電子分光法(AES)により分析した結果を示す図である。

【図3】本発明の薄膜太陽電池の薄膜光吸収層の禁制帯幅の構造を示した模式図である。

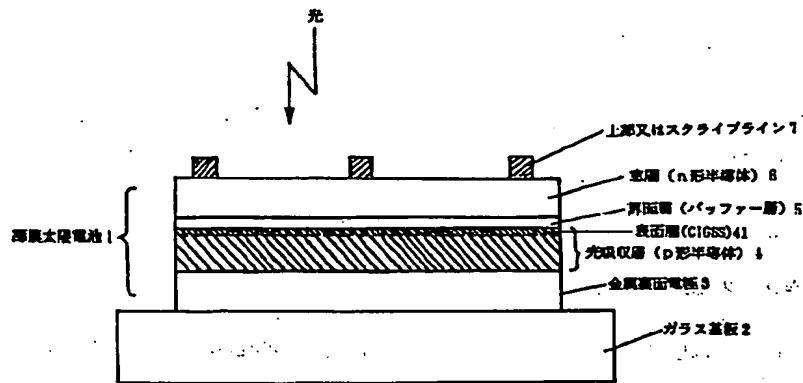
【図4】本発明のCIGS薄膜光吸収層からなる薄膜太陽電池のCu-Ga合金ターゲットのGa含有量[重量%]に対する開放電圧 $V_{oc}$ [mV]特性を示す図である。

【図5】本発明のCIGSS表面層がある薄膜太陽電池IIとCIGSS表面層がない薄膜太陽電池Iとの曲線因子[FF]の測定結果を示す図である。

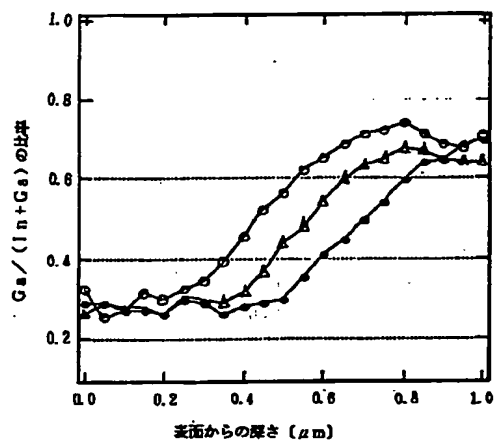
【符号の説明】

- 1 薄膜太陽電池
- 2 ガラス基板
- 3 金属裏面電極
- 4 薄膜光吸収層(p形半導体)
- 41 薄膜表面層(CIGSS)
- 5 界面層(又はバッファ層)
- 6 窓層(n形半導体)
- 7 上部電極又はスクライブライン

【図1】

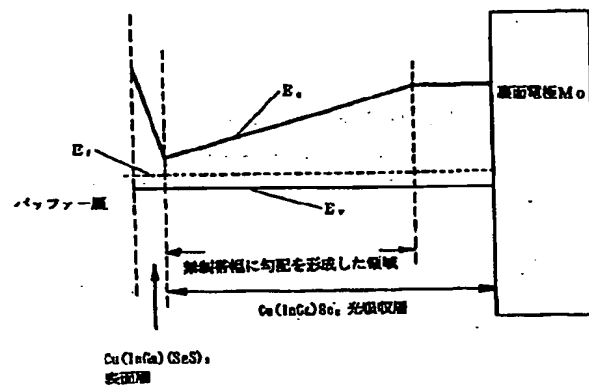


【図2】

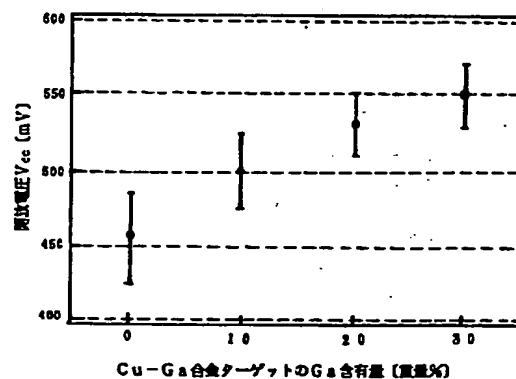


●: 10 重量% Ga の Cu-In 合金のターゲット①及び In のターゲット②  
 △: 20 重量% Ga の Cu-In 合金のターゲット①及び In のターゲット②  
 ○: 30 重量% Ga の Cu-In 合金のターゲット①及び In のターゲット②

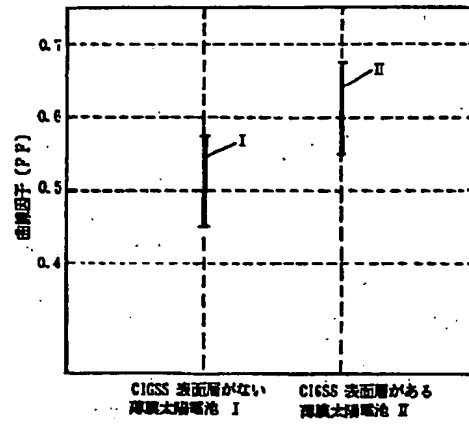
【図3】



【図4】



【図5】



Ga含有量20重量%のCu-Gaターゲットを使用して作製した  
CIGS薄膜光吸収層付薄膜太陽電池